

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 C06D 5/00, C06C 9/00, C06B 21/00, 23/00, 29/00, 31/00, 43/00, 45/00, B60R 21/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/05087</p> <p>(43) 国際公開日 1997年2月13日 (13.02.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02102</p> <p>(22) 国際出願日 1996年7月25日 (25.07.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/212352 1995年7月27日 (27.07.95) JP 特願平7/239069 1995年8月25日 (25.08.95) JP 特願平7/337815 1995年11月30日 (30.11.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) センサー・テクノロジー株式会社 (SENSOR TECHNOLOGY CO., LTD.)[JP/JP] 〒651-22 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番地の5 Hyogo, (JP) 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI-KAISHA)[JP/JP] 〒102 東京都千代田区富士見1丁目11番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 伊藤裕二(ITO, Yuji)[JP/JP] 〒115 東京都北区志茂3丁目26番8号 日本化薬株式会社 化学品研究所内 Tokyo, (JP)</p>	<p>佐藤英史(SATO, Eishi)[JP/JP] 田中昭彦(TANAKA, Akihiko)[JP/JP] 岩崎 誠(IWASAKI, Makoto)[JP/JP] 〒679-21 兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化薬株式会社 姫路工場内 Hyogo, (JP) 池田健治郎(IKEDA, Kenjiro)[JP/JP] 大石恵理(OISHI, Eri)[JP/JP] 〒757 山口県厚狭郡山陽町大字郡2300 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi, (JP) 箕口 亨(MINOGUCHI, Ryo)[JP/JP] 吉川英一郎(YOSHIKAWA, Eiichiro)[JP/JP] 黒岩頼彦(KUROIWA, Akihiko)[JP/JP] 〒679-21 兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化薬 姫路工場内 センサー・テクノロジー株式会社内 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 梶 良之(KAJI, Yoshiyuki) 〒532 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 DE, GB, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: AIRBAG EXPLOSIVE COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING SAID COMPOSITION</p>		
<p>(54)発明の名称 エアバッグ用火薬組成物及び該火薬組成物の製造方法</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>An airbag explosive composition containing a fuel ingredient, an oxidizing agent, and a binder for them, wherein the binder is a hydrotalcite represented by the following general formula (1): $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}.mH_2O]^{x-}$, wherein M^{2+} represents a divalent metal such as Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} or Zn^{2+}; M^{3+} represents a trivalent metal such as Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+} or In^{3+}; A^{n-} represents an n-valent anion such as OH^-, F^-, Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, CH_3COO^-, oxalate or salicylate; and $0 < x \leq 0.33$.</p>		

(57) 要約

本発明は、燃料成分と酸化剤とこれらを結合するバインダとを含有するエアバッグ用火薬組成物であって、前記バインダが、次の一般式(1)で表されるヒドロタルサイト類であるエアバッグ用火薬組成物であり、その製造方法である。



ここで、

M^{2+} : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等の2価金属。

M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , In^{3+} 等の3価金属。

A^{n-} : OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, CH_3COO^- , 蔞酸イオン, サリチル酸イオン等のn価のアニオン。

xは、 $0 < x \leq 0.33$

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LS	レソト	SE	スウェーデン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GA	ガボン	LT	リトアニア	SI	スロベニア
BB	ババルバドス	GB	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SK	スロバキア
BE	ベルギー	GG	イギリス	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BJ	ベナン	HE	ハンガリー	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BR	ブラジル	IU	アイスランド	MK	マケドニア共和国	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	ML	マリ	TR	トルコ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モロッコ	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	US	アメリカ合衆国
CI	コート・ジボアール	KR	韓国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CN	中国			NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ共和国						

明 細 書

エアバッグ用火薬組成物及び該火薬組成物の製造方法

技術分野

本発明は、自動車の乗員保護装置であるエアバッグ用のガス発生剤又はエンハンサ剤（伝火剤）として使用される火薬組成物とその製造方法に関するものであり、燃焼速度の制御が容易でしかも安全に製造出来、得られた錠剤の耐熱衝撃性と強度が優れ、また、燃焼によって生じるガスがクリーンであるエアバッグ用火薬組成物とその製造方法に関するものである。

背景技術

エアバッグ装置は、自動車の乗員の安全性向上の方策として近年広く採用されてきている乗員保護装置であり、その原理は、衝突を検出したセンサーからの信号によりガス発生器を作動させてバッグを乗員と車体との間で展開させるものである。このガス発生器には、有害ガスを含まずクリーンなガスを発生する事、短時間で必要且つ十分なガスを発生する事という機能が要求される。一方、燃焼の安定化の為に、ガス発生剤は錠剤状に加圧成形されており、又、伝火薬は顆粒状に成形して使用されている。これらの錠剤等は、様々な過酷な環境下においても長期間に亘って初期の燃焼特性を維持する事が要求される。若し、錠剤等の形状が経年変化や環境の変化等によって崩れたり強度低下を起こした場合には、これら火薬組成物の燃焼特性が所期の燃焼特性よりも異常に速い燃焼特性を示す事になり、自動車の衝突の際に、異常燃焼によりエアバッグが破れたりガス発生器自体が破損する恐れがあり、乗員保護の目的を

達成できないばかりか、逆に乗員に傷害を与える恐れすら生じる。

そこで、これらの機能を満足するものとして従来よりアジ化ソーダ、アジ化カリウム等のアジ化金属化合物を主成分とするガス発生剤が使用されている。このガス発生剤は、瞬時にして燃焼し且つ燃焼ガス成分が実質的に窒素ガスのみでありCO（一酸化炭素）やNO_x（窒素酸化物）の如き有害ガスを発生させない事、及び燃焼速度が周囲の環境の影響即ちガス発生器の構造の影響を受け難いのでガス発生器の設計が容易である事、等の利点から多用されている反面、衝撃や摩擦によって容易に爆発する性質を有しているため、その製造工程において散見される大小の爆発事故が示す様に、その防爆が困難である。更に水や酸の存在下では分解して有毒ガスを発生するという大きな問題点を有している。このため最近では、このアジ化金属化合物を主成分とするガス発生剤に代わる安全なガス発生剤の開発・実用化が急務とされている。

これに対して、例えば特開昭49-87583公報、特開平2-184590号公報或いは特開平2-221179号公報には、アジ化金属化合物と共にアミノテトラゾール等のテトラゾール類を混合して併用する方法が提案されている。テトラゾール類は、分子を構成する窒素原子の比率が高くCOの発生が抑えられるので、アジ化金属化合物と同様に燃焼ガス中にCOを殆ど発生せず、しかも上記したアジ化金属化合物に比べて危険性や有毒性が遙に小さいという点で優れている。従って、これとアジ化金属化合物との混合物からなるガス発生剤は、アジ化金属化合物単独使用に比べて上記アジ化金属化合物を主成分とするガス発生剤が持つ問題点を軽減させる点では成功している。しかしながらアジ化金属化合物を使用する限り、上記した問題点を根本的に解決するには至っていない。

そこで、このテトラゾール類の利点を生かすため、アジ化金属化合物

との併用を止めてテトラゾール類を単独で使用方法が、特公昭 64-6156 号公報，特公昭 64-6157 号公報，特開平 2-225159 号公報，特開平 2-225389 号公報，特開平 3-20888 号公報，特開平 5-213687 号公報，特開平 6-80492 号公報，特開平 6-239684 号公報及び特開平 6-298587 号公報等に表示されている。特に水素を含まないテトラゾール類を用いる場合（特公昭 64-6156 号，同 6157 号，特開平 6-80492 号及び同 239684 号）には、その発生ガス中にエアバッグ中で凝縮して容積を急激に減少させる水分を含まない点で優れているが、テトラゾール類自体は燃焼性が悪く、ガス発生剤として使用した場合には、しばしば燃焼を途中で中断し、ガス発生剤が完全に燃焼しないという問題点があった。

そこで燃焼性を改善するために再びアジ化金属化合物との併用に立ち帰ったり（上記特開平 2-221179 号等）或いは塩素酸塩や過塩素酸塩の如き強力な酸化剤を使用する方法（上記特開平 6-298587 号等）が提案されているが、前者においては、アジ化金属化合物の持つ前記した安全上の問題があり、後者においては、折角安全性の高いテトラゾール類を用いながら、強力な酸化剤を使用する事により、その安全性が低下する問題があった。加えて塩素酸塩や過塩素酸塩を酸化剤として用いる場合には燃焼温度が高くなり、その結果 NO_x の発生という新たな問題を生じた。尚、 NO_x の発生抑止には、燃焼性の悪い硝酸塩、亜硝酸塩を酸化剤として用いればよいが、この場合には、酸化剤とテトラゾール類との反応に当り、この硝酸塩、亜硝酸塩が吸熱して分解する性質を有しているので、着火性が悪く且つ燃焼速度も遅いという両者の欠点が増幅されて、一旦着火してもガス発生剤を完全に燃焼し尽くすに至らないという前述の致命的な問題点が解決されないまま残される事に

なる。

更に塩素酸塩や過塩素酸塩の如き強力な酸化剤を用いた系では、燃焼反応の圧力指数が高く燃焼が制御し難いという重大な欠点を有していた。

即ち、火薬の燃焼における燃焼速度 (dW/dt) と圧力との関係は次式で示される。

$$dW/dt = A \cdot P^n \quad \text{----- (5) 式}$$

上式中、 W : 火薬の燃焼量 (g), t : 時間 (秒), A : 系による定数, P : 圧力 (atm), n : 圧力指数 (系による定数)

一方、ガス発生器から放出されるガスの放出速度 (dW_g/dt) と圧力との関係は、次式で示される。

$$dW_g/dt = K \cdot P^{0.5} \quad \text{----- (6) 式}$$

上式中、 W_g : ガス放出量 (g), t : 時間 (秒), K : 系による定数, P : 圧力 (atm)

上記 (5), (6) 式より、ガス発生剤の燃焼速度は圧力 P の n 乗に比例し、ガス発生器からのガス放出速度は圧力 P の 0.5 乗に比例するから、圧力指数の n が 0.5 より大きいと、ガス発生器からのガス放出量よりも燃焼量の方が多くなり、ガス発生器内の圧力は次第に高くなる事が分かる。ここで圧力指数 n が著しく大きいと、ガス発生器内の圧力が急激に上昇し、その結果燃焼速度は益々上昇する結果、更にガス発生器内圧力が上昇し、遂には容器の爆裂を起こす事になる。上記した塩素酸塩や過塩素酸塩の如き強力な酸化剤を用いる場合には (上記特開平 6-298587 号等)、この圧力指数が大きくなり、燃焼制御が困難であるという問題点を有していた。

更に、アジ化金属化合物は二酸化珪素と併用する事により容易に濾過し得るスラグを形成させる事が知られているが、テトラゾール類を用い

た場合には、容易に濾過し得るスラグが形成され難いという欠点も有している。

これら非アジ化系ガス発生剤組成物では、燃料成分が前述のテトラゾール等の有機化合物であるが、酸化剤は塩素酸塩や過塩素酸塩等の無機化合物である為、通常のバインダを用いた場合錠剤等の成形性に問題があり、得られた錠剤等成形体の機械的強度は、アジ化系ガス発生剤に比べて可成り劣っていた。又、成形体の環境温度の上昇と下降を繰り返す熱衝撃試験においても、有機化合物と無機化合物との熱膨張率の差から、次第にバインダの結合力が低下し、甚だしい場合には粉化する場合すらあった。そこで、バインダとして、特開平6-219882号公報では、ポリウレタン、酢酸セルローズ、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、エチルセルローズ等の可燃性高分子を用いる事が提案されているが、これらの有機高分子化合物を使用すると、燃焼ガス中の有害な一酸化炭素(CO)濃度が高くなる欠点と共に発熱量が高くなり、この為、発生ガスを冷却する為の冷却材(金網等)の量を増加させる必要を生じ、結果としてガス発生剤の大きさ、重量を増加させ、装置の小型化、軽量化という時代の要求に逆行する事になる。

又、ガス発生剤を着火するためのエンハンサ剤としては、ボロンと硝酸カリウムを主成分とする所謂「ボロン硝石」が一般的であるが、これは、アジ化金属化合物をガス発生剤とする場合にしてもテトラゾール類をガス発生剤とする場合にしても、各々の成分組成は全くの別物であるので、ガス発生剤の製造工程とは独立した別工程で生産しなければならないという問題点を有していた。

本発明は、上述した従来のガス発生剤やエンハンサ剤等のエアバッグ用火薬組成物の有する問題点を解決するもので、具体的には、ガス発生剤成分が、含窒素有機化合物であっても、良好な成形性が得られ且つ上

述した従来のアジ化金属化合物を主成分とするガス発生剤の有する問題点やテトラゾール類を主成分とするガス発生剤の持つ問題点を解決して、燃焼性の良好なエアバッグ用火薬組成物を提供すると共に、特にテトラゾール類の利点を最大限に生かした安全性の高い、しかも燃焼制御の容易な且つスラグ形成能力の高い新規なエアバッグ用の火薬組成物を提供するものである。換言すると本発明の目的は、以下の通りである。

(1) 燃料成分がテトラゾール類その他の含窒素有機化合物であっても、無機系の酸化剤との共存下で良好な成形性と特性の得られる新規なバインダを提供する。

(2) 取扱が容易で且つ有毒ガスを発生しない安全性の高い火薬組成物を提供する。

(3) テトラゾール類と塩素酸塩、過塩素酸塩の如き強力な酸化剤との組み合わせにおいても、圧力指数の低い即ち燃焼制御の容易な火薬組成物を提供する。

(4) テトラゾール類と硝酸塩、亜硝酸塩の如き燃焼性の悪い酸化剤との組み合わせにおいても、その燃焼性を向上させて、火薬組成物を完全に燃焼させる事のできる新規な火薬組成物を提供する。

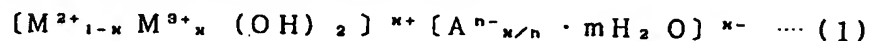
(5) 容易に濾過可能なスラグを形成してクリーンなガスを得る事ができる新規な火薬組成物を提供する。

(6) ガス発生剤と同一成分組成でエンハンサ剤としても使用できる新規な火薬組成物を提供する。

発明の開示

本発明は、燃料成分と酸化剤とこれらを結合するバインダとを含有するエアバッグ用火薬組成物であって、前記バインダが、次の一般式(1)で表されるヒドロタルサイト(Hydrotalcite)類であり

、これにより、成形性が良好で且つ環境変化に強い安定した性能を維持することができる様にしたものである。



ここで、 M^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等の2価金属。 M^{3+} は、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 In^{3+} 等の3価金属。 A^{n-} は、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 CH_3COO^- 、蓚酸イオン、サリチル酸イオン等のn価のアニオン。 x は、 $0 < x \leq 0.33$ である。

このヒドロタルサイト類としては、化学式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表される合成ヒドロタルサイト（以下単に「HTS」と略記する）や、 $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ のピロウライト（Pyroaurite）を用いるのが好ましい。かかるHTS等は、容易に入手可能であり、且つ有害なガスやスラグ成分を生成し難い利点がある。又、このヒドロタルサイト類の含有は、火薬組成物中の2～30重量％が好ましく、特に好ましい範囲は3～10重量％である。この範囲であれば、適性な量の燃料成分と酸化剤とを含有させる事ができる。更に、このヒドロタルサイト類の個数基準の50％平均粒径は、 $30\mu m$ 以下とするのが好ましく、この粒度であれば燃料成分と酸化剤成分とのバインドとしての機能が良好に発揮できる。

次に、本発明の火薬組成物で使用する燃料成分としては、窒素を構造式中の主要原子として含有する含窒素有機化合物が好ましく、その中でも、次の①～③のテトラゾール類の群から選択された1種以上であるものが特に好ましい。

①：水素原子を含むテトラゾール類。

②：①以外のアミノテトラゾール類。

③：上記①又は②のテトラゾール類のアルカリ金属塩又はアルカリ土

類金属塩若しくはアンモニウム塩。

これらのテトラゾール類は、燃焼しても有害なCOガスの発生が極めて少ない特性を有している。又、これらテトラゾール類の個数基準の50%平均粒径は、5～80 μ mとするのが好ましく、この粒度であれば火薬組成物中に均一に燃料成分が分布し、燃焼調整が容易になる。

次に、本発明の火薬組成物に添加する酸化剤としては、硝酸塩又は亜硝酸塩の1種以上である事が好ましい。この酸化剤の使用により、有害な窒素酸化物の発生を抑制する事が可能となる。更にこの酸化剤にオキソハロゲン酸塩を添加する事により、テトラゾール類の着火性を改善することが可能である。尚、これら酸化剤の個数基準50%平均粒径は5～80 μ mに調整しておくのが好ましく、この範囲であると、燃料成分その他の成分との均一混合が容易となり、従って燃焼調整が容易となる。

更に、本発明の火薬組成物には、前記燃料成分、酸化剤の他に、次の④又は⑤の1種以上の群から選択された燃焼調整剤を含有させる事により、容易に燃焼制御を行う事が出来る。

④：ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、タングステン、マンガ、ン、ニッケル、鉄又はその酸化物若しくは硫化物の1種以上。

⑤：炭素、硫黄、リンの1種以上。

又、これらの燃焼調整剤の個数基準50%平均粒径は10 μ m以下に調整しておくのが好ましく、この範囲であると、燃料成分その他の成分との均一混合が容易となり、従って燃焼調整が容易となる。

更に、本発明の火薬組成物の一例としては、前記テトラゾール類を燃料成分とし、酸化剤としては硝酸ストロンチウムを使用し、バインダとしては前記ヒドロタルサイト類を使用するものがある。これは、成形性、燃焼性、スラグ捕集性、長期安定性共に良好な火薬組成物を与える事

ができる。酸化剤として硝酸ストロンチウムを用いる場合には、他の硝酸塩を用いる場合と異なり、前述の燃焼調整剤を必ずしも用いなくても、良好な性能が得られる事は特筆すべき組合せである。

又、上記の火薬組成物を、ペレット状或いはディスク状に成形する場合に、その成形性改良剤として水溶性高分子、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリマレイン酸共重合体、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウムの群から選択された1種以上を添加する事により、成形性を改善する事も可能である。特に前記水溶性高分子がポリビニルアルコールの場合には、その添加量を0.01～0.5重量%とするのが好ましい。又、上記の火薬組成物の錠剤成形時の滑剤として、例えばステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、二硫化モリブデン、グラファイト、微粒化シリカ、窒化硼素から選択された1種以上を添加する事により、成形性を改善する事も可能である。

又、燃料成分及び酸化剤を所望の粒径に粉碎するに当たり、前記滑剤を少量添加する事により、該滑剤が固結防止剤の役割を果たし、効率よく粉碎する事が可能となる。特に前記滑剤の内、微粒化シリカを適用するのが好ましく、その場合燃料成分あるいは酸化剤に対して0.1～2.0重量%添加し、粉碎作業を行うのが好ましい。

更に本発明の火薬組成物は、錠剤或いはディスク状に成形されてガス発生剤として使用する事も可能であり、又、直径1.0mm以下の顆粒状に成形されてエンハンサ剤として使用する事も可能である。

次に、本発明の火薬組成物の製造方法は、前記テトラゾール類と酸化剤と前記バインダとしてのヒドロタルサイト類、或いは、これに前記燃

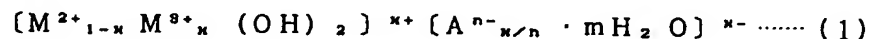
焼調整剤、成形性改良剤、滑剤等を適宜添加して混合し、これを所定形状に成形した後、100～120℃で2～24時間、熱処理する事により製造される。これにより耐熱性の優れた火薬組成物が得られる。この場合にも、前述の通り、ヒドロタルサイト類として化学式 $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2 O$ で表されるヒドロタルサイト、又は、 $Mg_6 Fe_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2 O$ で表されるピロウライトを用いるのが好ましく、更に、前記テトラゾール類の個数基準50%平均粒径が5～80μm、前記酸化剤の個数基準50%平均粒径が5～80μm、前記バインダの50%平均粒径が30μm以下、前記燃焼調整剤の個数基準50%平均粒径が10μm以下のものを用いるのが好ましい。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例に使用したガス発生器の概念図であり、第2図は、本発明の実施例に使用した60ℓタンクテストのP-t線図の概念図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の内容について詳細に説明する。先ず、本発明で、エアバッグ用火薬組成物のバインダとして使用するヒドロタルサイト類とは、Gypsum & Lime No. 187 (1983) のP47～P53に記載されている様に、次の一般式(1)で示される化合物である。



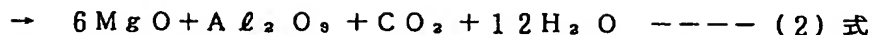
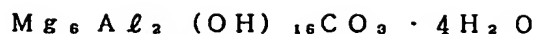
ここで、 M^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等の2価金属。 M^{3+} は、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 In^{3+} 等の3価金属。 A^{n-} は、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-}

、 SO_4^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 CH_3COO^- 、蓚酸イオン、サリチル酸イオン等の n 価のアニオン。 x は、 $0 < x \leq 0.33$ である。

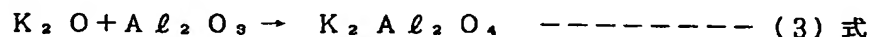
このヒドロタルサイト類は、制酸剤として使用されている物質であって、結晶水を有する多孔質の物質である。本発明者等は、非アジ化系の有機化合物系のガス発生剤のバインダとして、このヒドロタルサイト類が極めて有効である事を発見し本発明に到った。即ち、ヒドロタルサイト類をバインダとして含有する火薬組成物は、後述する様に低い打錠圧力においても、特に後述のテトラゾール類を主成分とする非アジド系ガス発生剤組成物に適用した場合には、一般のアジド系ガス発生剤の錠剤硬度 $10 \sim 15 \text{ kg}$ (モンサント型硬度計) よりも遙かに高い硬度 ($25 \sim 30 \text{ kg}$) を得る事が可能となる。これはヒドロタルサイト類が共通して水分を吸着し易い性質を有しており、この性質が火薬組成物の各成分を強固に結合させる作用をなすものと考えられる。又、このバインダを用いた錠剤は、高温・低温の繰返しによる熱衝撃に対しても錠剤の特性及び燃焼特性に変化がなく、従って実際に車両に搭載した後の経年変化が少なく、形状の安定した錠剤を得る事が可能となる。

又、ヒドロタルサイト類の代表的なものとしては、化学式 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表される合成ヒドロタルサイト (HTS) 又は化学式 $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表されるピロウライトがあるが、入手の容易性及び価格面から合成ヒドロタルサイトが好ましい。

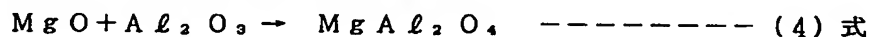
更に、このヒドロタルサイト類は、ガス発生剤或いはエンハンサ剤としての燃焼に際して有害ガスを発生しない。これは、例えばヒドロタルサイトの場合には、次の (2) 式のような反応が起こるためと考えられる。この場合、反応自体は吸熱反応であるので、ガス発生剤の発熱量を低減させる効果もある。



更に、分解反応で得られるMgOやAl₂O₃は、高融点の酸化物であり、火薬組成物中の酸化剤中に含有されるアルカリ金属酸化物（例えばK₂O）と前記ヒドロタルサイト類の分解により生じるAl₂O₃とが、次の（3）式の如く反応して容易にフィルタで濾過可能なガラス状の酸化アルミニウムカリウムをスラグとして生成すると考えられる。



又、ヒドロタルサイトの分解生成物自体も、次の（4）式に示す酸・塩基反応であるスラグ反応によって容易に濾過可能な酸化アルミニウムマグネシウムを形成すると考えられる。



このバインダは、一般に火薬組成物中の2～30重量%の範囲で添加される。2%より少ないとバインダとしての機能が達成し難く、30%を越えると、他の成分の添加量が少なくなって火薬組成物としての機能が果たし難くなるからである。特に3～10%の範囲で添加されるのが好ましい。

このバインダの粒径も生産技術上の重要な要素であり、本発明では、個数基準50%平均粒径で30μm以下とするのが好ましい。これより粒度が大きいと、上記各成分を結合させる機能が弱くなって粘結剤としての効果が期待し難くなり所定の成形体強度が得られなくなるおそれがある。

因みに個数基準50%平均粒径とは、個数基準で粒度分布を表す方法であり、全粒子の個数を100としたとき、小さい方から積算して50個に達したときの粒度を個数基準の50%平均粒径という。

次に、本発明の火薬組成物において燃料成分として使用する窒素を構成原子とする有機化合物（以下含窒素有機化合物）としては、容易に燃焼し、且つ、窒素原子の占める割合の大きい有機化合物であれば、いずれも使用可能であるが、例えば、次のテトラゾール類が使用可能である。

①：水素原子を含むテトラゾール類。

②：①以外のアミノテトラゾール類。

③：これらのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩若しくはアンモニウム塩。

使用しうるテトラゾール類の例としては、テトラゾール、アミノテトラゾール、トリアゾール、ビテトラゾール、グアニジン、アミノグアニジン、トリアミノグアニジンナイトレート、ニトログアニジン、アゾビグアニジン、カルボンアミド、アゾジカルボンアミド、ヒドラゾカルボンアミド、ヒドラジン、ホルミルヒドラジン、ホルムアミジン、モノエチルヒドラジン、カルボヒドラジン、ジシアンジアミド、蓚酸ヒドラジド或いはこれらの塩等が挙げられる。

本発明で使用するこれらのテトラゾール類自体は公知の化合物であり、前述した如く、分子構造中の窒素原子の比率が高く有害なCOガスの発生を基本的に抑制する構造を有しており、しかも取扱上の安全性も高い等のアジ化金属化合物に比べて種々の利点を有している。上記テトラゾール類の具体的な例として、先ず①の水素原子を含むテトラゾール類としては、一般に市販されている1H-テトラゾール、5, 5-ビス-1H-テトラゾール、1-メチル-1H-テトラゾール、5-メチル-1H-テトラゾール、1, 5-ジメチル-1H-テトラゾール、1-エチル-5-メチル-1H-テトラゾール、5-メルカプト-1H-テトラゾール、1-メチル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、1-エ

チル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、1-カルボキシメチル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、1-(4-ヒドロフェニル)-5-メルカプト-1H-テトラゾール、5-フェニル-1-テトラゾール、1-エチル-5-ヒドロキシ-1-テトラゾール等があり、次に②の上記以外のアミノテトラゾール類としては、同様に市販されている5-アミノ-1H-テトラゾール、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプト-1H-テトラゾール、1-N,N-ジメチルアミノエチル-5-メルカプト-1H-テトラゾール等があり、これらの1種以上又はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩或いはアンモニウム塩から選ばれた1種以上が使用される。特に分子中の窒素含有率が高く且つ実質的に安価で大量入手の容易な点から、5-アミノ-1H-テトラゾール又はこの塩が好ましい。

これらのテトラゾール類を使用するに当たっては、事前に固結防止機能を有する滑剤（例えば微粒化シリカ等）を少量添加した後、粉碎して粒径を調整しておくのが好ましく、本発明では個数基準50%平均粒径が5~80 μ mとなる様に調整する。これより微粒にすると、エアバッグ用ガス発生器に使用するには、燃焼速度が速過ぎてガス発生器を爆裂するおそれがあり、又、これより粒子径が大きいと逆に燃焼速度が遅過ぎてエアバッグ用には使用困難となるおそれがある。

次に、上記燃料を燃焼させる酸化剤としては、硝酸塩、亜硝酸塩、オキソハロゲン酸塩等が使用でき、硝酸塩としてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の硝酸塩及びアンモニウム塩が挙げられ、具体的には硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウム及び硝酸アンモニウムが例示される。亜硝酸塩としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の硝酸塩及びアンモニウム塩が挙げられ、具体的には亜

硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸バリウム、亜硝酸ストロンチウム及び亜硝酸アンモニウムが例示される。又オキソハロゲン酸塩としては、塩素酸塩（塩素酸カリウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸ストロンチウム等）、臭素酸塩（臭素酸カリウム、臭素酸ナトリウム、臭素酸ストロンチウム等）、沃素酸塩（沃素酸カリウム、沃素酸ナトリウム、沃素酸ストロンチウム等）、過塩素酸塩（過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸ストロンチウム等）、過臭素酸塩（過臭素酸カリウム、過臭素酸ナトリウム、過臭素酸ストロンチウム等）、過沃素酸塩（過沃素酸カリウム、過沃素酸ナトリウム、過沃素酸ストロンチウム等）等が挙げられる。本発明では、これらの群から選ばれた1種又は2種以上の混合物が使用される。

特に、これらの酸化剤の内、硝酸塩及び亜硝酸塩は、単独では前述の通り反応時に吸熱して分解する性質があるので、他の酸化剤に比べて燃焼性が劣り、しばしば燃焼が途中で中断する欠点があるが、前記本発明のバインダであるヒドロタルサイト類との併用或いは更に後述する燃焼調整剤と併用する事により、燃焼性が改善され、燃焼性の劣るテトラゾール類ですら最後まで完全に燃焼させる事が可能となる。一方アンモニウム塩は、吸湿性の面では問題があるが、エアバッグ用の火薬組成物自体はペレット状或いは顆粒状に成形されて密閉容器に封入される事を考慮すると、この問題は大きな問題ではなく、燃焼時にガス発生量を増加させる効果の方が大きい。

尚、硝酸塩の内、硝酸ストロンチウムだけは、ヒドロタルサイト類との共存下で特異な挙動を示し、燃焼調整剤を用いなくとも良好な燃焼特性とスラグ捕集性を示す。

オキソハロゲン酸塩は、単独では前述の通り燃焼反応の圧力指数 n が大きく、燃焼制御が困難となるが、後述する燃焼調整剤と併用する事に

より、圧力指数 n を低下させる事ができ、燃焼制御も容易になる。又、オキソハロゲン酸塩と前述の硝酸塩又は亜硝酸塩と併用する事により、硝酸塩、亜硝酸塩の燃焼性の低さをオキソハロゲン酸塩の強力な燃焼性で補う事が可能となり、且つ前記燃焼調整剤の存在により両者の欠点を更に補う事になるので、酸化剤の主成分は硝酸塩、亜硝酸塩とし、残部をオキソハロゲン酸塩とする混合酸化剤も好ましい組み合わせである。加えて反応時に吸熱して分解する硝酸塩、亜硝酸塩の欠点が、逆にオキソハロゲン酸塩による急激な燃焼を抑制し、その結果燃焼温度を低下させて NO_x 発生量を低減させる効果もある。

そしてこれらの酸化剤とテトラゾール系類との配合割合は、そのテトラゾール類の酸化に必要な化学量論量で良く、通常、化学量論量近傍の範囲で使用される。

次に本発明に必要により用いられる燃焼調整剤について説明する。本発明において燃焼調整剤としては、前述の通り、

④金属状 Zr 、 Hf 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Ni 、 Fe 又はこれらの酸化物若しくは硫化物の 1 種以上、又は

⑤炭素、硫黄、リンの単体の 1 種以上の 2 つの群の中から選ばれた 1 種以上が使用される。

具体的には④の群では、 ZrO_2 (酸化ジルコニウム)、 HfO_2 (酸化ハフニウム)、 MoO_3 (三酸化モリブデン)、 MoS_2 (二硫化モリブデン)、 W (タングステン)、 WO_3 (三酸化タングステン)、 MnO_2 (二酸化マンガン)、 KMnO_4 (過マンガン酸カリウム)、 Fe (鉄)、 Fe_2O_3 (酸化鉄)、 FeS (硫化鉄)、 NiO (酸化ニッケル) の使用が可能であり、⑤の群では、炭素としてグラファイト或いは活性炭が、又リンとしては赤リンの使用が可能である。これらの燃焼調整剤を使用する場合の機能は、前記酸化剤とテトラゾール類との

酸化反応（燃焼）速度の調整にあり、具体的には前述の圧力指数 n を高めたり低下させたりする機能と燃焼速度を速めたり遅くしたりする機能を有するものである。この燃焼調整剤を添加する場合は、単位火薬組成物当りのガス発生量を損なわない様に且つ過剰の燃焼残渣を生じさせない様にするため、全火薬組成物重量に対して 10% 以下とする事が好ましい。

これらの燃焼調整剤と前述した硝酸塩、亜硝酸塩を併用する場合には、テトラゾール類の有する衝撃、摩擦に対する安全性をそのまま維持させ、且つ硝酸塩、亜硝酸塩の有する燃焼温度の低さを殆ど変化させる事なく燃焼性を改善し、テトラゾール類の未燃焼残渣を生じる事なく完全に燃焼させ得る事を種々の実験を通して知見した。又、これら硝酸塩、亜硝酸塩を酸化剤として用いても NO_x の発生抑制効果がそのまま維持される事になる。一方、これらの燃焼調整剤と前述した塩素酸塩、過塩素酸塩等のオキソハロゲン酸塩と併用する場合には、これらの強い酸化剤の有する燃焼性の高さを維持しつつ前述の圧力指数 n を低下させ、燃焼制御を容易にする事が知見された。この結果これらのオキソハロゲン酸塩を単独で用いた場合の異常燃焼によるガス発生器の爆裂等の事故を防止でき、エアバッグ装置の安全性を向上させる事が可能である。

次に、本発明の火薬組成物の組合せの一例について説明する。この火薬組成物は、燃料成分と酸化剤とバインダとを基本構成となし、燃料成分としては、前記①～③のテトラゾール類、即ち①：水素を原子を含むテトラゾール類、②：①以外のアミノテトラゾール、③：上記①又は②のテトラゾール類のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩若しくはアンモニウム塩の 1 種以上を用い、酸化剤としては硝酸ストロンチウムを用い、これをバインダとしてのヒドロタルサイト類で結合したものである。

この組合せの場合には、特に前述の燃焼調整剤を用いなくとも、ヒドロタルサイト類の作用によりテトラゾール類の燃焼を安定して行わせる事ができると共に、容易に捕集可能なスラグを形成するという効果が発揮される。

又、本発明に係る火薬組成物の成形性を改善する目的で、更にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリマレイン酸共重合体、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウム等の水溶性高分子を成形性改良剤として添加する事も好ましい態様である。特に、コスト面、性能面及び工程面から総合的に判断すると、ポリビニルアルコールが好ましい。

又、本発明の火薬組成物の成形に当り、該混合物の流動性を改善する目的で、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、二硫化モリブデン、グラファイト、微粒化シリカ、窒化硼素の群から選ばれた1種以上の滑剤を添加する事が可能である。その添加量は、火薬組成物全体に対して2%以下でよい。但し、前記した燃焼調整剤として MoS_2 （硫化モリブデン）又はBN（窒化硼素）或いはグラファイトを採用した場合には、これらの物質は滑剤としての機能も備えているので、上記した滑剤成分の添加量を減らす事も可能である。

又、燃料成分及び酸化剤を所望の粒径に効率良く粉砕するため、前記滑剤を少量添加する。これにより、粉砕時の粒子同士の固結が防止され、粉砕作業が効率よく行われる事になる。特にこの目的の滑剤としては、前記滑剤の内、微粒化シリカが最も好ましく、その添加量は、粉砕する燃料成分或いは酸化剤に対して0.1～2.0重量%の範囲が好ましい。

次に、本発明の火薬組成物を用いてガス発生剤を製造する場合には、前記（a）テトラゾール類、（b）酸化剤及びバインダとしての前記ヒドロタルサイト類を夫々前述した如き所望の粒度に粉砕して混合し、更に必要に応じて前述の（c）燃焼調整剤、成形性改良剤、滑剤を適宜添加混合して通常の方法で型内に充填し、適宜の錠剤或いはディスク形状にプレス成形するが、成形可能な成形品の形状、大きさに特に制限はなく、種々の大きさ形状に成形可能である。

又、本発明の火薬組成物を用いてエンハンサ剤を製造する場合には、上記ガス発生剤の場合と同様に各成分を粉砕、混合した後、顆粒状に成形する。特にガス発生剤よりも速い燃焼速度を必要とするため、直径は1.0mm以下、特に0.1mm～1.0mmの顆粒状とするのが好ましい。組成比は、ガス発生剤を成形する場合と特に変更する必要はない。

又、上述のプレス成形して得られたガス発生剤或いは顆粒成形して得られたエンハンサ剤の顆粒は、かかる成形後に100～120℃の温度で2～24時間程度熱処理する事により、経時変化の少ないガス発生剤或いはエンハンサ剤を得る事ができる。特に107℃×400時間の過酷な耐熱老化試験を行っても、この熱処理を行なえば、顆粒の経時変化が少ない。尚、熱処理時間は、2時間未満では不十分であり、24時間を越えると、意味のない熱処理となるので、2～24時間の範囲で適当に選定するのが良い。好ましくは5～20時間が良い。又、熱処理温度は、100℃以下では効果が少なく、120℃を越えると却って劣化のおそれがあるので、100～120℃の範囲で選定する事になる。105℃～115℃程度が好ましい。

実施例

次に、本発明の実施例について、従来例及び比較例と共に対比して詳細に説明する。先ず、本発明においてバインダであるヒドロタルサイト類の作用効果について実施例によって説明する。

〔実施例 1〕

燃料成分として 5-アミノテトラゾール (5ATZ) : 39.2 重量部と、酸化剤としての過塩素酸カリウム (KClO_4) : 55.7 重量部と、バインダとしての HTS ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 5.1 重量部とを夫々混合し、水を少量添加して攪拌ライカイ機によって 10 分間混練した後、目開き 1 mm の篩を通して整粒した。これを加熱乾燥後、滑剤としてのステアリン酸マグネシウム (St-Mg) を、外割りで 0.2 重量部 (前記混合物 100 重量部に対して 0.2 重量部。以下同じ) 添加して混合して本発明の火薬組成物を得、ついで、回転式打錠器でプレス成形して直径 7.0 mm ϕ 、厚さ 3 mm の円盤状のガス発生剤の錠剤を得た。この錠剤の直径方向の圧壊強度をモンサント型硬度計にて測定した (測定値は 20 個の圧壊強度の平均値で示した。以下同じ)。この錠剤を、錠剤燃焼室 40 cc、残渣捕集室 960 cc の 2 室の境界部に 10 mm ϕ \times 7 個の孔を有するステンレス板を配置し、該ステンレス板の上にステンレス製金網 (20 メッシュ、線径 0.4 mm) とアルミ箔 (厚さ 50 μ) を配置したステンレス製密閉容器に入れて燃焼試験を行った。燃焼試験は、ガス発生剤を電氣的に着火する点火具により着火させ、発生する圧力を圧力センサにてオシロスコープで測定し、最大圧力に達するまでの時間を測定した。

更に、この錠剤をアルミ製容器に密封し、 $-40^\circ\text{C} \times 30$ 分 $\sim 90^\circ\text{C} \times 30$ 分を 200 回繰り返す耐熱衝撃試験を行い、この熱衝撃前後の錠剤圧壊強度試験と燃焼試験を行った。その結果を表 1 に示す。

【表 1】 バインダの効果比較試験結果一覧表

		本 発 明			比 較 例	
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
燃 料	5 A T Z	3 9. 2	3 5. 7	-----	3 4. 3	3 9. 2
	5 A T Z - N a	-----	-----	4 1. 0	-----	-----
酸 化 剤	K C l O ₄	5 5. 7	-----	-----	-----	5 5. 7
	K N O ₃	-----	5 9. 5	5 4. 2	-----	-----
	S r (N O ₃) ₂	-----	-----	-----	6 1. 0	-----
バ イ ン ダ	H T S	5. 1	4. 8	-----	-----	-----
	ビロウライト	-----	-----	4. 8	-----	-----
	ベントナイト	-----	-----	-----	4. 7	-----
	C a ₃ (P O ₄) ₂	-----	-----	-----	-----	5. 1
滑 剤	S t - M g	0. 2	-----	-----	-----	0. 2
	S t - Z n	-----	-----	-----	0. 2	-----
	M o S ₂	-----	0. 2	-----	-----	-----
	グラファイト	-----	-----	0. 2	-----	-----
初 期	錠剤圧壊強度 (kg)	2 7. 5	2 8. 6	2 7. 7	1 4. 9	2 4. 0
	P - t max. (ms)	5 0	5 7	5 7	5 0	5 2
熱 衝 撃 後	錠剤圧壊強度 (kg)	2 1. 8	2 7. 0	2 4. 1	4. 1	1 1. 0
	P - t max. (ms)	5 1	5 9	5 6	1 2	2 4

* : 滑剤の添加量は外割り。

〔実施例 2〕

燃料成分として 5 A T Z : 3 5 . 7 重量部と、酸化剤として硝酸カリウム (KNO_3) : 5 9 . 5 重量部と、バインダとして H T S : 4 . 8 重量部とを夫々混合して実施例 1 と同様に造粒し、滑剤として二硫化モリブデン (MoS_2) を外割りで 0 . 2 重量部を混合して同様に打錠成形し、得られた錠剤を用いて実施例 1 と同様の試験を行った。その結果を表 1 に示す。

〔実施例 3〕

燃料成分として 5-アミノテトラゾールナトリウム塩 (5 A T Z-Na) : 4 1 . 0 重量部と、酸化剤として KNO_3 : 5 4 . 2 重量部と、バインダとしてピロウライト : 4 . 8 重量部とを夫々混合して実施例 1 と同様に造粒し、滑剤としてグラファイトを外割りで 0 . 2 重量部を添加混合して同様に打錠成形し、得られた錠剤を用いて実施例 1 と同様の試験を行った。その結果を表 1 に示す。

〔比較例 1〕

燃料成分として 5 A T Z : 3 4 . 3 重量部と、酸化剤として硝酸ストロンチウム [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$] : 6 1 . 0 重量部と、バインダとしてベントナイト : 4 . 7 重量部とを夫々混合して実施例 1 と同様に造粒し、滑剤としてステアリン酸亜鉛 (St-Zn) を外割りで 0 . 2 重量部を添加混合して同様に打錠成形し、得られた錠剤を用いて、比較のために実施例 1 と同様の試験を行った。その結果を表 1 に示す。

〔比較例 2〕

燃料成分として 5 A T Z : 3 9 . 2 重量部と、酸化剤として KClO_4 : 5 5 . 7 重量部と、バインダとして磷酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) : 5 . 1 重量部とを夫々混合して実施例 1 と同様に造粒し、更に滑剤として St-Mg を外割りで 0 . 2 重量部を添加混合して同様に打錠

成形し、得られた錠剤を用いて、比較のために実施例 1 と同様の試験を行った。その結果を表 1 に示す。

表 1 から明らかな様に、ヒドロタルサイト類をバインダとする実施例 1 ～ 3 と磷酸三カルシウムをバインダとする比較例 2 のガス発生剤の熱衝撃前の錠剤圧壊強度は、従来のアジ化合物を燃料成分とするガス発生剤の圧壊強度である 10 ～ 15 kg よりも高い値を示している。熱衝撃後の圧壊強度は、本発明の錠剤では殆ど変化がないが、比較例 2 の錠剤は、初期の値の 1/3 以下に下がっている。又、ベントナイトをバインダとする比較例 1 の錠剤の場合には、圧壊強度を高める為に強い力で打錠しようとする、打錠の際にキャッピングや甚だしい場合にはラミネーションを生じる為に、15 kg 以上の圧壊強度を得る事は不可能であった。又、熱衝撃試験後の錠剤圧壊強度は、実施例 1 ～ 3 の錠剤は、殆ど変化がなく、形状もそのままであったが、ベントナイトをバインダとする比較例 1 では、圧壊強度が大きく低下するのみならず錠剤の一部は崩壊していた。この結果、燃焼試験における最高圧力到達時間 (P-t max) も、本発明のものは、熱衝撃試験前後において大差はなく、長期安定性を有している事が分かるが、比較例 1 では粉末燃焼と同様の激しい燃焼速度を示し、比較例 2 も初期の 2 倍以上の速い燃焼速度を示し、いずれも安定性に欠ける事が分かる。

〔実施例 4〕

次に、本発明で使用するテトラゾール類とヒドロタルサイト類との組合せにおける燃焼調整剤の作用効果について実施例によって説明する。

予め粒径 1 μ m 以下の微粒化シリカを 1.0 重量部添加して粒径 100 μ m 以下で個数基準 50% 平均粒径が 30 μ m に粉碎した燃料成分として 5ATZ : 34.1 重量部 (微粒化シリカ : 0.3 重量部を含む) と、予め前記微粒化シリカを 1.0 重量部添加して、粒径 100 μ m 以

下で個数基準 50% 平均粒径が $25\ \mu\text{m}$ に粉碎した酸化剤として硝酸カリウム (KNO_3) : 56.8 重量部 (微粒化シリカ : 0.6 重量部を含む) と、粒径 $50\ \mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ に予め粉碎した H T S : 4.6 重量部と、粒径 $30\ \mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ に予め粉碎した各種の燃焼調整剤 : 4.5 重量部とを夫々 V 型混合器にて充分混合した後、滑剤としてステアリン酸マグネシウム (S t - M g) を外割りで 0.2 重量部添加混合して所定の金型に充填し、錠剤にプレス成形して直径 7 mm, 厚さ 4 mm, 重量約 250 mg のガス発生剤の錠剤を得た。同様に、予め粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒化シリカを 1.0 重量部添加して粒径 $100\ \mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $30\ \mu\text{m}$ に粉碎した燃料成分としての 5-アミノテトラゾールカリウム塩 (5 A T Z - K) : 42.0 重量部 (微粒化シリカを 0.42 重量部含む) と、同様に微粒化シリカを 1.0 重量部添加して粒径 $100\ \mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $25\ \mu\text{m}$ に粉碎した酸化剤としての KNO_3 : 48.9 重量部 (微粒化シリカを 0.48 重量部含む) と、粒径 $50\ \mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ に予め粉碎した H T S : 4.6 重量部と、粒径 $30\ \mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ に予め粉碎した各種の燃焼調整剤 : 4.5 重量部とを夫々 V 型混合器にて充分混合した後、滑剤として S t - M g を外割りで 0.2 重量部添加混合して所定の金型に充填し、錠剤にプレス成形して直径 7 mm, 厚さ 4 mm, 重量約 250 mg のガス発生剤の錠剤を得た。更に比較のために燃焼調整剤を含まない同様の錠剤も得た。これらの各種の錠剤をガスバーナーの火炎に曝して着火後直ちに火炎から離し、燃焼継続性の試験を行った。その結果を表 2 に示す。

表 2 から明らかな様に、5 A T Z と KNO_3 との単純な組み合わせ (No. 30) では燃焼が途中で中断し、ガス発生剤としては使用困難な

事が分かる。一方、燃焼調整剤を使用した No. 1～18のものは、いずれもガス発生剤が完全に燃焼し、未燃焼残渣が生じない事が分かる。尚、No. 31, 32に比較例として示した CuO, TiO₂を用いた場合には、燃焼調整剤としての効果が少なく、未添加の場合と同様に燃焼が途中で中断し、ガス発生剤としてはやや劣る事が分かる。

【表 2】 各種燃焼調整剤による燃焼継続性試験結果一覧表

試験番号		燃料成分	燃焼調整剤	着火後火炎から離れた後の挙動
本 発 明	0 1	5 A T Z	Z r O ₂	燃焼を継続し、完全に燃焼。
	0 2	同 上	H f O ₂	同 上
	0 3	同 上	M o O ₃	同 上
	0 4	同 上	M o S ₂	同 上
	0 5	同 上	W	同 上
	0 6	同 上	W O ₃	同 上
	0 7	同 上	M n O ₂	同 上
	0 8	同 上	K M n O ₄	同 上
	0 9	同 上	F e	同 上
	1 0	同 上	F e ₂ O ₃	同 上
	1 1	同 上	F e S	同 上
	1 2	同 上	N i O	同 上
	1 3	同 上	黒 鉛	同 上
	1 4	同 上	活性炭	同 上
	1 5	同 上	赤リン	同 上
	1 6	5 A T Z - K	M o O ₃	同 上
	1 7	同 上	M o S ₂	同 上
	1 8	同 上	F e ₂ O ₃	同 上
比 較 例	3 0	5 A T Z	な し	燃焼が中断。未燃焼残査あり。
	3 1	同 上	C u O	同 上
	3 2	同 上	T i O ₂	同 上

〔実施例 5〕

次に、本発明の火薬組成物の安全性試験についての実施例を、比較例と対比して説明する。上記実施例 4 で使用した本発明のガス発生剤 (No. 1~18) と、燃焼調整剤を含まない No. 30 のガス発生剤と、従来のアジ化ソーダを主成分とするガス発生剤 (No. 33) と、実施例 4 に記載した要領で新たに調製した過塩素酸カリウム (KClO_4) を酸化剤とするガス発生剤 (No. 34) の 3 種のガス発生剤を用いて安全性の試験である落槌感度試験及び摩擦感度試験を JIS K 4801 の規定に従って実施した。その結果を表 3 に示す。

No. 33: 従来のアジ化ソーダを燃料成分とするガス発生剤。

No. 34: 燃料成分として 5ATZ: 41.2 重量部、酸化剤として KClO_4 : 58.8 重量部とを混合したもので、燃焼調整剤及びヒドロタルサイト類を含まない公知のテトラゾール系ガス発生剤。

尚、表 3 において、各試験結果の等級の欄の数値は高い等級程、落槌及び摩擦に対する感度が低く安全性が高い事を示している。

表 3 から明らかな様に、アジ化ソーダを主成分とするガス発生剤 (No. 33) の安全性に比較して、5ATZ と硝酸塩との組み合わせの場合 (No. 30) には、その安全性は落槌試験、摩擦試験共に高い値を示している。更にこれに燃焼調整剤を用いた場合 (No. 1~18) にも、この高い安全性が維持される事が分かる。一方、テトラゾール類と硝酸塩との組み合わせのみでは燃焼性に問題がある事は前述の通りであり、この燃焼性を改善するために硝酸塩に代えて過塩素酸塩のみを用いたもの (No. 34) の安全性は、アジ化ソーダを主成分とするガス発生剤と同等であって、アジ化金属化合物に代えて安全性の高いテトラゾール類を使用する意味が無くなっている事が分かる。

【表 3】各種燃焼調整剤による落槌感度試験及び摩擦感度試験結果一覧表

試験番号		燃料成分	燃焼調整剤	落槌感度 試験等級	摩擦感度 試験等級
本 発 明	0 1	5 A T Z	Z r O ₂	7 級	7 級
	0 2	同 上	H f O ₂	同 上	同 上
	0 3	同 上	M o O ₃	同 上	同 上
	0 4	同 上	M o S ₂	同 上	同 上
	0 5	同 上	W	同 上	同 上
	0 6	同 上	W O ₃	同 上	同 上
	0 7	同 上	M n O ₂	同 上	同 上
	0 8	同 上	K M n O ₄	同 上	同 上
	0 9	同 上	F e	同 上	同 上
	1 0	同 上	F e ₂ O ₃	同 上	同 上
	1 1	同 上	F e S	同 上	同 上
	1 2	同 上	N i O	同 上	同 上
	1 3	同 上	黒 鉛	同 上	同 上
	1 4	同 上	活性炭	同 上	同 上
	1 5	同 上	赤リン	同 上	同 上
	1 6	5 A T Z - K	M o O ₃	同 上	同 上
	1 7	同 上	M o S ₂	同 上	同 上
	1 8	同 上	F e ₂ O ₃	同 上	同 上
比 較 例	3 0	5 A T Z	な し	7 級	7 級
	3 3	アジ化ソーダ	な し	5 級	6 級
	3 4	5 A T Z	な し	5 級	6 級

〔実施例 6〕

次に、テトラゾール類を用いた本発明のガス発生剤の燃焼特性について、比較例と対比して説明する。実施例 4 の No. 3 の燃焼調整剤として MoO_3 を用いた本発明に係るガス発生剤と、同 No. 4 の燃焼調整剤として MoS_2 を用いた本発明に係るガス発生剤と、同 No. 30 の燃焼調整剤を添加していないガス発生剤（比較例）とを、夫々 30 g 用いて第 1 図に示したガス発生器 1 に装填し、試験用ガス発生器を製作した。尚、第 1 図において、ガス発生器 1 は、内側の 2 つの仕切り壁 a、b と外壁 c とによって最内室の点火室 A と中間の燃焼室 B と最外室のフィルタ室 C とに区画されており、点火室 A には、外部からの通電によって点火される点火具 2 と、該点火具 2 によって着火するエンハンサ剤 3 とが配置されており、エンハンサ剤 3 の燃焼により発生する高温のガスが、内側の仕切り壁 a に設けられた伝火孔 4 を通って燃焼室 B 内の密閉容器（図示せず）に充填されたガス発生剤 5 を燃焼する。該ガス発生剤 5 の燃焼により発生するガスは、仕切り壁 b に形成された第 1 ガス出口 6 を通ってフィルタ室 C に入り、該室内に配置されているフィルタ 7 によってガス中に含まれるスラグが除去されると共に冷却されて外壁 c に形成されている第 2 ガス出口 8 から外部に噴出する構造となっている。かかる構造のガス発生器において、第 1 ガス出口 6 の開口面積の大小が、ガスの流出速度を規制する事になる。即ち、第 1 ガス出口 6 の開口面積が小さく、燃焼室 B 内で発生するガス量よりも小さい場合には、燃焼室 B 内の内圧は時間と共に上昇し、前記（5）式で示した通り、燃焼速度は更に早くなり、極端な場合にはガス発生器を爆裂する事になる。逆に第 1 ガス出口 6 の開口面積が大きく、燃焼室 B 内で発生するガス量よりも大きい場合には、燃焼室 B 内の内圧は上昇せず、燃焼速度は遅くなる。そこで、本実施例においては、この第 1 ガス出口 6 の総開口面積を

200 mm², 300 mm², 400 mm² とした3種類のカス発生器を用いて60ℓタンクテストを行った。この試験結果を表4に示す。

尚、60ℓタンクテストは、60ℓの密閉されたタンク内に前記ガス発生器を装着してガス発生器を作動させ、その時のタンク内圧力Pの変化を時間tと共に測定する試験であり、第2図に示す如きP-t線図が得られる。第2図において t_0 はガス発生器の作動を開始した時刻、 t_1 は圧力Pが最高値 P_m に達した時刻、 t_m は最高圧力に達するまでの時間($t_1 - t_0$)を夫々示している。このP-t線図において、圧力Pが急速に立ち上がるカーブを示す場合は、燃焼速度が速い事を意味し、 P_m が高過ぎるとガス発生器の爆裂のおそれがある。又、 t_m が長すぎるとエアバッグの展開に長時間を要し、瞬時に展開しなければならないエアバッグ用ガス発生剤としては不適当な事を意味している。従って、 P_m , t_m には、バッグの大きさ、エアバッグ装置の取り付け位置、用途(運転者用、助手席用、側突用等)によって異なるが、本実施例では、 P_m は150~250 kPaに、 t_m は150 ms以下を好ましい範囲とした。

表4から明らかな様に、いずれの場合でも第1ガス出口の開口面積が小さくなるに従って最高到達圧力 P_m は高くなっており、且つ最高圧力に至る時間 t_m は短くなって燃焼し易い傾向にある事が分かる。特に燃焼調整剤を用いない比較例(No. 30)の場合でも、条件Cでは本発明と同等の燃焼状態を示しているが、条件A, Bでは、未燃焼物が生じ且つ t_m も2秒というエアバッグ用ガス発生剤としては長時間を示している。一方、本発明の火薬組成物では、いずれも開口面積の変化に従って、 P_m , t_m の値が連続して変化している事が分かる。この事は、火薬組成物の安定して燃焼する範囲が極めて広い事を意味し、ガス発生器の構造設計が極めて容易になる事が理解できる。

【表 4】 60ℓタンクテスト結果

試験番号		燃焼調整剤		条件A 400mm ²	条件B 300mm ²	条件C 200mm ²
本 発 明	03	MoO ₃	P _m	150kPa	180kPa	200kPa
			t _m	90ms	70ms	50ms
			備考	完全燃焼	完全燃焼	完全燃焼
	04	MoS ₂	P _m	150kPa	180kPa	200kPa
			t _m	90ms	70ms	50ms
			備考	完全燃焼	完全燃焼	完全燃焼
比 較 例	30	なし	P _m	50kPa	50kPa	200kPa
			t _m	2 秒	2 秒	50ms
			備考	未燃物あり	未燃物あり	完全燃焼

〔実施例 7〕

次に、従来燃焼制御が困難であったオキソハロゲン酸塩を用いた火薬組成物であっても、前述の燃焼調整剤と併用する事により、その燃焼性を制御可能にする事ができるので、この試験例について説明する。燃焼制御の試験に用いた火薬組成物は次の通りである。

No. 4 : 実施例 4, 5 で得られた本発明の火薬組成物であって、酸化剤として KNO_3 を用い、燃焼調整剤として MoS_2 を用いたもの。

No. 19 : 燃料成分として 5 ATZ : 37.5 重量部、酸化剤として強酸化性の KClO_4 : 53.4 重量部と燃焼調整剤として Fe_2O_3 : 4.5 重量部と HTS : 4.6 重量部とを配合した本発明の火薬組成物。

No. 30 : 実施例 4, 5 で用いた燃焼調整剤を添加していない比較例としての火薬組成物。

No. 33 : 実施例 2 で用いたアジ化ソーダを主成分とする火薬組成物。

No. 35 : No. 19 の燃焼調整剤としての Fe_2O_3 を添加していない比較例としての火薬組成物。

上記 5 種類の火薬組成物を夫々所定の金型に充填し、プレス成形して縦 8 mm × 横 5 mm × 長さ 50 mm, 重量約 3.6 g の成形体を得た。この側面にエポキシ樹脂を塗布した後、長手方向に適当な間隔で直径 0.5 mm の 2 つの穴を穿設し、この穴の中にヒューズを 1 本貫通させて試験体を製作した。この試験体を、所定の容器内に入れて所定の圧力の窒素ガスを充填した後、試験体の一端をニクロム線で加熱して点火して燃焼面が通過する際にヒューズが断線する時間を測定し、2 本のヒューズの間隔を、その断線する時間差で割る事により燃焼速度を求めた。容

器内の圧力を1～50気圧に変化させて前記燃焼速度を求め、前記(5)式により圧力指数 n を算出した。その結果を表5に示す。

表5から明らかな様に、酸化剤として、強力な酸化剤である過塩素酸カリウム(KClO_4)を用いた場合において、本発明の例(No. 19)では、圧力指数 n は0.4であり、ガス発生器にとって好ましいとされる0.3～0.45の範囲にあるが、燃焼調整剤を含まない比較例(No. 35)では、圧力指数 n は0.6と高い値を示している。又、硝酸カリウム(KNO_3)を酸化剤として用いた場合でも、本発明の例(No. 4)では、その圧力指数 n は0.3と従来のアジ化ソーダを主成分とする火薬組成物の場合(No. 33)と同等の燃焼特性を示しているのに対し、燃焼調整剤を添加していない場合(No. 30)の n 値は0.5と高い値を示している。このことから、本発明における燃焼調整剤は、圧力指数 n を下げる機能をも有する事が分かり、この事は更に、従来燃焼制御が困難であった強酸化性の過塩素酸カリウムの如きオキソハロゲン酸塩とテトラゾール類との組合せにおいても、特定の燃焼調整剤を添加する事により、圧力指数 n を下げて、その燃焼制御を容易ならしめる事を示している。

【表 5】 圧力指数測定試験結果

試験番号		燃料成分	燃焼調整剤	酸化剤	圧力指数 (n 値)
本 発 明	04	5ATZ	MoS ₂	KNO ₃	0.3
	19	同上	Fe ₂ O ₃	KClO ₄	0.4
比 較 例	30	同上	なし	KNO ₃	0.5
	33	アジ化ソーダ	-----	-----	0.3
	35	5ATZ	なし	KClO ₄	0.6

〔実施例 8〕

次に、前記各種燃焼調整剤と各種バインダとの組合せによる燃焼特性とスラグ形成性との関係について、本発明のものと比較例とを対比して説明する。燃料成分として、予め粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒化シリカを 1.0 重量部添加して粒径 $100\mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $25\mu\text{m}$ に粉碎した 5ATZ : 34.1 重量部（微粒化シリカ : 0.3 重量部を含む）と、酸化剤として、予め前記微粒化シリカを 1.0 重量部添加して粒径 $100\mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $35\mu\text{m}$ に粉碎した KNO_3 : 56.8 重量部（微粒化シリカ : 0.6 重量部を含む）と、粒径 $50\mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $10\mu\text{m}$ に予め粉碎した各種のバインダ : 4.6 重量部と、粒径 $30\mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $2\mu\text{m}$ に予め粉碎した各種の燃焼調整剤 : 4.5 重量部とを夫々 V 型混合器にて充分混合した後、滑剤として St-Mg を外割りで 0.1 重量部を添加混合して所定の金型に充填し、錠剤にプレス成形して直径 7mm、厚さ 4mm、重量約 250mg のガス発生剤の錠剤を得た。同様に、燃料成分として、予め粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒化シリカを 1.0 重量部添加して粒径 $100\mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $25\mu\text{m}$ に予め粉碎した 5-アミノテトラゾールカリウム塩（5ATZ-K） : 42.0 重量部（微粒化シリカ : 0.42 重量部を含む）と、酸化剤として、予め前記微粒化シリカを 1.0 重量部添加して粒径 $100\mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $35\mu\text{m}$ に予め粉碎した KNO_3 : 48.9 重量部（微粒化シリカ : 0.48 重量部を含む）と、粒径 $50\mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $10\mu\text{m}$ に予め粉碎した各種のバインダ : 4.6 重量部と、粒径 $30\mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $2\mu\text{m}$ に予め粉碎した各種の燃焼調整剤 : 4.5 重量部とを夫々 V 型混合器にて充分混合した後、滑剤として St-Mg を外割りで 0

． 1 重量部を添加混合して所定の金型に充填し、錠剤にプレス成形して直径 7 mm，厚さ 4 mm，重量約 250 mg のガス発生剤の錠剤を得た。更に比較のためにバインダを含まない同様の錠剤も得た。これらの各種の錠剤を用いて、実施例 1 の場合と同様に、ガスバーナーの火炎に曝して着火後直ちに火炎から離し、燃焼継続性とスラグ形成性の試験を行った。その結果を第 6 表に示す。

表 6 から明らかな様に、テトラゾール類と硝酸塩の組合せであっても前述の燃焼調整剤を添加したものは全て完全燃焼している事が分かる（No. 101～116）。又、テトラゾール類，硝酸塩と燃焼調整剤の組合せであって且つ前記ヒドロタルサイト類を含有しているもの（No. 101～116）はスラグの形成が認められるが、ヒドロタルサイト類を含有していないもの（No. 130～132）では、完全燃焼してもスラグの生成が認められない。

【表 6】 各種燃焼調整剤と結合剤による燃焼継続性とスラグ形成性試験結果一覧表

試験番号		燃料成分	燃焼調整剤	結合剤の種類	着火後の挙動	スラグ形成の有無
本発明	101	5ATZ	ZrO ₂	HTS	完全燃焼	有り
	102	同上	HfO ₂	同上	同上	同上
	103	同上	MoO ₃	同上	同上	同上
	104	同上	MoS ₂	同上	同上	同上
	105	同上	W	ピロウライト	完全燃焼	有り
	106	同上	WO ₃	同上	同上	同上
	107	同上	MnO ₂	同上	同上	同上
	108	同上	KMnO ₄	同上	同上	同上
	109	5ATZ-K	Fe	HTS	完全燃焼	有り
	110	同上	Fe ₂ O ₃	同上	同上	同上
	111	同上	FeS	同上	同上	同上
	112	同上	NiO	同上	同上	同上
	113	同上	黒鉛	同上	同上	同上
	114	同上	活性炭	ピロウライト	完全燃焼	有り
	115	同上	赤リン	同上	同上	同上
	116	同上	MoO ₃	同上	同上	同上
比較例	130	5ATZ	MoO ₃	なし	完全燃焼	無し
	131	同上	Fe ₂ O ₃	なし	同上	同上
	132	5ATZ-K	MoO ₃	なし	同上	同上

〔実施例 9〕

次に、各種バインダと燃焼調整剤との組合せによる耐熱衝撃性能について、本発明のものと比較例とを対比して説明する。

前記実施例 8 で用いた火薬組成物 (No. 101~116, 130~132) を用いて成形初期及び熱衝撃試験後の錠剤圧壊強度試験と 1 ℓ 容器内での燃焼試験を行った。その結果を表 7 に示す。尚、この熱衝撃試験は、 $-40^{\circ}\text{C} \times 30\text{分} \sim +90^{\circ}\text{C} \times 30\text{分}$ の熱サイクルを 200 回繰り返す試験である。又、1 ℓ 容器内での燃焼試験は、密閉された 1 ℓ の容器内で薬剤 10 g を着火して着火後の容器内圧力が最高圧力に到達するまでの時間 $t - P_{\text{max}}$ (ms : ミリ秒) を測定するものである。

表 7 から明らかな様に、本発明のヒドロタルサイト類をバインダとして用いたもの (No. 101~116) は、熱衝撃試験後の圧壊強度も初期の圧壊強度と殆ど差がなく、又 1 ℓ 容器内での燃焼試験においても、熱衝撃試験後の最高圧力に達するまでの時間 $t - P_{\text{max}}$ も殆ど変化がなく、極めて安定している事が分かる。一方、ヒドロタルサイト類を添加していないもの (No. 130~132) では、熱衝撃試験によって粉化しており、使用に耐えない事が分かる。

【表 7】 各種燃焼調整剤とバインダの組合せによる耐熱衝撃試験結果一覧表

試験番号		燃料成分	燃焼調整剤	結 合 剤	錠剤初期 圧壊強度 [kgf]	熱衝撃後 圧壊強度 [kgf]	初 期 t-Pmax [ms]	熱衝撃後 t-Pmax [ms]
本	101	5ATZ	ZrO ₂	HTS	27	27	161	160
	102	同 上	HfO ₂	同 上	28	28	155	156
	103	同 上	MoO ₃	同 上	29	28	152	149
	104	同 上	MoS ₂	同 上	26	25	143	140
発	105	同 上	W	ピロウライト	25	23	172	170
	106	同 上	WO ₃	同 上	23	23	166	162
	107	同 上	MnO ₂	同 上	26	25	158	153
	108	同 上	KMnO ₄	同 上	27	26	122	118
明	109	5ATZ-K	Fe	HTS	27	26	154	151
	110	同 上	Fe ₂ O ₃	同 上	26	25	156	153
	111	同 上	FeS	同 上	26	25	159	161
	112	同 上	NiO	同 上	26	25	165	166
	113	同 上	黒 鉛	同 上	25	24	170	173
	114	同 上	活性炭	ピロウライト	24	24	165	166
	115	同 上	赤リン	同 上	23	23	158	154
	116	同 上	MoO ₃	同 上	25	24	171	168
比 較 例	130	5ATZ	MoO ₃	なし	18	粉化	144	---
	131	同 上	Fe ₂ O ₃	なし	21	同上	149	---
	132	5ATZ-K	MoO ₃	なし	20	同上	161	---

〔実施例 10〕

次に、本発明の火薬組成物をエンハンサ剤として使用する場合の実施例について説明する。実施例 8 で用いた本発明に係る火薬組成物（No. 103, 110）と比較例としての火薬組成物（No. 130）とを用いて前記ガス発生剤と同様に各成分を粉碎混合した後、造粒機で直径 0.5 mm の顆粒状に造粒してエンハンサ剤を得た。このエンハンサ剤 1 g と実施例 8 で得た同一組成のガス発生剤 35 g とを用いて、実施例 6 で用いた第 1 図に示す構造のガス発生器に夫々装填して、実施例 6 と同様に 60 ℓ タンクテストを行い、P-t 曲線と共に、燃焼状態及びガス発生器からのスラグ放出量を測定した。この試験結果を表 8 に示す。尚、この試験においても実施例 6 と同様に、最高圧力 P_m は 150 ~ 250 kPa を好ましい範囲とし、最高圧力に達するまでの時間 t_m は 150 ms（ミリ秒）以下を好ましい値とし、スラグ放出量は 2 g 以下を好ましい値とした。

表 8 から明らかな様に、実施例 6 の場合と同様に、いずれの場合でも第 1 ガス出口の開口面積が小さくなるに従って最高到達圧力 P_m は高くなっており且つそこに至る時間 t_m は短くなり、燃焼し易い傾向にある事が分かる。また、ハイドロタルサイト類を用いていない比較例（No. 130）では、圧力 P_m 、時間 t_m 共に満足な値を示しているが、放出スラグ量が多く、濾過し得るスラグが形成されなかった事を示している。一方、本発明のガス発生剤（No. 103, 110）では、いずれも開口面積の変化に拘らず、 P_m 、 t_m の値が連続して変化し、且つ放出スラグ量も 1 g 前後と、低い値を示している。この事は、ガス発生剤の安定して燃焼する範囲が極めて広い事と、容易に濾過されるスラグが形成されている事を意味しており、ガス発生器の構造設計が極めて容易になる事が理解できる。又、これらの結果から、本発明に係る火薬組成

物が、エンハンサ剤としても十分に使用可能である事が確認された。

【表 8】 60ℓタンクテスト結果

試験番号		燃焼調整剤 (バインダ)		条件A 400mm ²	条件B 300mm ²	条件C 200mm ²
本 発 明	103	MoO ₃ (HTS)	P _m	153kPa	188kPa	220kPa
			t _m	87ms	66ms	47ms
			燃焼	完全燃焼	完全燃焼	完全燃焼
		放出スラグ量		1.21g	1.32g	0.96g
	110	Fe ₂ O ₃ (HTS)	P _m	150kPa	173kPa	188kPa
			t _m	120ms	99ms	86ms
			燃焼	完全燃焼	完全燃焼	完全燃焼
		放出スラグ量		0.89g	1.15g	1.01g
比 較 例	130	MoO ₃ (なし)	P _m	162kPa	173kPa	225kPa
			t _m	79ms	68ms	43ms
			燃焼	完全燃焼	完全燃焼	完全燃焼
		放出スラグ量		5.61g	7.27g	8.10g

〔実施例 11〕

前記実施例 7 において、従来燃焼制御が困難であったオキソハロゲン酸塩を用いた火薬組成物であっても前述の燃焼調整剤を用いれば、その燃焼性を制御可能にする事ができる事を説明したが、本実施例においては、更に前記バインダと燃焼調整剤を併用した場合の試験例について説明する。尚、試験に用いた火薬組成物は次の通りである。

No. 103: 実施例 8, 9 で得られた本発明の火薬組成物であって、酸化剤として KNO_3 を、燃焼調整剤として MoO_3 を、バインダとして HTS を夫々用いたもの。

No. 119: 5ATZ: 37.5 重量部に、酸化剤として強酸化性の過塩素酸カリウム: 53.4 重量部、燃焼調整剤として Fe_2O_3 : 4.5 重量部及びバインダとしての HTS: 4.6 重量部とを夫々配合した本発明の火薬組成物。

No. 130: 実施例 9, 11 で用いた結合剤を添加していない火薬組成物。

No. 133: No. 119 の燃焼調整剤としての Fe_2O_3 を添加していない比較例としての火薬組成物。

上記 5 種類の火薬組成物を用いて実施例 7 と同様にプレス成形し、縦 8 mm × 横 5 mm × 長さ 50 mm、重量約 3.6 g の成形体を得た。この成形体を用いて実施例 4 の場合と同一の試験要領で燃焼速度を求めた。その結果を表 9 に示す。表 9 から明らかな様に、酸化剤として、強力な酸化剤である過塩素酸カリウム (KClO_4) を用いた場合においても本発明の例 (No. 119) では圧力指数 n は 0.4 であるが、燃焼調整剤を含まない比較例 (No. 133) では圧力指数 n は 0.6 と高い値を示している。又、硝酸カリウム (KNO_3) を酸化剤として用いた場合でも、燃焼調整剤を含有したもの (No. 103, 130) は、

その圧力指数 n は 0.3 となり、ガス発生器にとって好ましいとされる圧力指数 0.3 ~ 0.45 の範囲に入っている。この事は、本発明で使用する結合剤は、圧力指数には影響を与えない事が分かる。従って、圧力指数の調整は、燃焼調整剤によって行えばよい事が分かる。

【表 9】 圧力指数測定試験結果

試験番号		燃料成分	燃焼調整剤	結合剤	酸化剤	圧力指数 (n 値)
本 発 明	103	5ATZ	MoO_3	HTS	KNO_3	0.3
	119	同上	Fe_2O_3	同上	KClO_4	0.4
比 較 例	130	5ATZ	MoO_3	なし	KNO_3	0.3
	133	同上	なし	HTS	KClO_4	0.6

〔実施例 12〕

次に、本発明におけるバインダによる耐熱老化特性の試験について説明する。前記実施例 8 で得られた No. 103 の錠剤を用いて、これに各種の温度×時間の熱処理を施した試験錠剤 (No. 140～145) を得た。同様に実施例 5 で得られた No. 110 の錠剤を用いて、同様の熱処理を施して試験錠剤 (No. 150～154) を得た。これらの錠剤各 30 g をアルミニウム製の容器内に充填して密封し、107℃×400 時間の耐熱老化試験を行い、この耐熱老化試験後のアルミニウム容器の蓋材の膨れ具合或いは破断状況により熱処理の効果を試験した。その結果を表 10 に示す。尚、蓋材は内圧 0.4 kgf/cm² で破断する様に封じている。

表 10 から明らかな様に、熱処理を施していないもの (No. 140, 150) では、耐熱老化試験後に蓋材が開いている。一方、熱処理温度が 110℃以上で、その時間が 2～24 時間のもの (No. 142～145, 151～154) では、耐熱老化試験後の容器形状に殆ど変化がなく、熱処理効果が顕著になっている事が分かる。因みに 90℃で熱処理したもの (No. 141) は、熱処理なしのものと同様に蓋材は開いていた。この事は、熱処理により火薬組成物原料中の水分が除去されるので、水分の存在による弊害が除去される事を意味している。従って本発明の熱処理を施した火薬組成物は、経時変化に強く、エアバッグ装置として車両に搭載された後も、長期間にわたって安定した性能を示す事が分かる。

【表 10】 耐熱老化試験結果

試験 番号	燃料成分	燃焼調整剤 と 酸化剤	バインダ	熱処理条件 (温度×時間)	耐熱老化試 験後の蓋材 の開閉状況	熱処理 の効果 * 1
140	5ATZ	MoO_3 KNO_3	HTS	なし	容器が膨れ 蓋材破損	×
141	同上	同上	同上	90℃×2hr	同上	×
142	同上	同上	同上	110℃×2hr	変化なし	○
143	同上	同上	同上	110℃×24hr	同上	○
144	同上	同上	同上	120℃×2hr	同上	○
145	同上	同上	同上	120℃×24hr	同上	○
150	5ATZ -K	Fe_2O_3 KNO_3	HTS	なし	容器が膨れ 蓋材破損	×
151	同上	同上	同上	110℃×2hr	変化なし	○
152	同上	同上	同上	110℃×24hr	同上	○
153	同上	同上	同上	120℃×2hr	同上	○
154	同上	同上	同上	120℃×24hr	同上	○

* 1) ○：効果あり。×：効果なし。

〔実施例 13〕

次に、本発明における特異な火薬組成物について説明する。上記の例では、燃料成分としてテトラゾール類を用い、酸化剤として硝酸塩を用いた場合には、燃焼調整剤の存在が好ましかったが、酸化剤として硝酸ストロンチウム〔 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 〕を用いた場合には、必ずしも燃焼調整剤の存在は必要でないので、この例について説明する。

燃料成分として、予め粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒化シリカを 1.0 重量部添加して粒径 $50\ \mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ に粉砕した 5ATZ : 33.0 重量部（微粒化シリカ : 0.33 重量部を含む）と、酸化剤として、予め前記微粒化シリカを 1.0 重量部添加して粒径 $50\ \mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ に粉砕した $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 62.5 重量部（微粒化シリカ : 0.62 重量部を含む）と、粒径 $50\ \mu\text{m}$ 以下で個数基準 50% 平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ に予め粉砕したバインダとしての HTS〔 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕 : 4.5 重量部とを V 型混合機にて充分混合した後、所定量の純水に溶解させた成形性改良剤としてのポリビニルアルコール（PVA）を外割で 0.5 重量部になる様に、前記混合物粉末に噴霧滴下して混練し、顆粒状に造粒した。この造粒後の、顆粒を加熱処理した後、更に滑剤としてステアリン酸亜鉛（ St-Zn ）を外割りで 0.2 重量部添加混合し、回転式打錠機でプレス成形して直径 $5.0\ \text{mm}\phi$ 、厚さ $2.0\ \text{mm}$ 、重量 $88\ \text{mg}$ のガス発生剤錠剤を得、 110°C で約 5 時間熱処理を施した。比較のために、前記 HTS が含有されていないガス発生剤、成形性改良剤としての PVA が添加されていないガス発生剤も上記と同様の要領で成形し、これらのガス発生剤を用いて、錠剤圧壊強度、磨損度、成形性を測定比較すると共に、実施例 6 と同様にして 60 ℓ タンクテストによる放出スラグ量の測定を行った。この結果を表 11 に示した。

尚、錠剤磨損度の試験は、秤量した錠剤 10 g を、約 150 mm の自由落下距離を有する回転ドラム内に装填し、25 rpm で 250 回 (10 分間) 回転させた後、目開き 0.5 mm の丸篩いを通過した量 (%) を磨損度とする試験方法を採用した。

表 11 から明らかな様に、HTS をバインダとし、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を酸化剤とし、PVA を成形性改良剤とし、固結防止機能を有する微粒化シリカと Si-Zn とを滑剤として夫々含有する本発明のガス発生剤 161 は、圧壊強度、磨損度、成形性共に全て良好で、燃焼状態も安定しており且つ放出スラグ量も最も少なく最良のガス発生剤である事が分かる。又、成形性改良剤を含有しない本発明のガス発生剤 162 は、若干成形性に劣るが、他の点は上記ガス発生剤 161 と同程度であり、使用に全く問題はない。一方、バインダを含有しない比較例 171 のガス発生剤の場合には、圧壊強度、放出スラグ量共に使用に耐えない水準であった。この事から、本発明のガス発生剤 161、162 では、HTS と硝酸ストロンチウムの相互作用により、捕集性の良好なスラグが形成される事が分かる。又、バインダと成形性改良剤を共に含有しない比較例 172 のガス発生剤の場合には、圧壊強度は更に低く、又、成形が極めて困難であり、実用に耐えない事が分かる。

【表 11】 強度、磨損度、成形性、スラグ捕集性試験結果

試験番号		バインダ／成形性 改良剤／滑剤	圧壊強度 ^{a)} (kg/cm ²)	磨損度 (%)	成形性	放出スラグ 量 (g)
本 発 明	161	HTS／PVA／ 微粒化シリカ ＋St－Zn	15.00	0.19	◎ ^{b)}	1.05
	162	HTS／無し／微 粒化シリカ ＋St－Zn	14.50	0.20	○ ^{c)}	1.20
比 較 例	171	無し／PVA／微 粒化シリカ ＋St－Zn	8.85	0.30	◎	5.00
	172	無し／無し／微粒 化シリカ ＋St－Zn	6.40	1.80	× ^{d)}	5.50

a) モンサント硬度計で測定。

b) 杵への付着なし。錠剤の欠け発生なし。

c) 杵への付着が僅かに確認。錠剤の欠け発生なし。

d) 杵への付着が激しく、且つ錠剤に欠け発生多数。

以上詳述した如く、本発明の火薬組成物は、以下の如き顕著な効果が期待できる。

(1) ヒドロタルサイト類をバインダとする事により、窒素含有有機化合物を燃料とするエアバッグ用ガス発生剤の耐熱衝撃性、燃焼特性を改善する事が可能となる。

(2) 窒素含有有機化合物としてテトラゾール類を選択した場合には、従来のテトラゾール類を主成分とする火薬組成物の有する安全性を生かしつつ、その欠点である低燃焼性を特定の燃焼調整剤を添加する事により改善する事が可能となる。又、燃焼しても有害なガスを発生せず、従って安全性の高いエアバッグ装置を得る事ができる。

(3) 又、テトラゾール類とオキシハロゲン酸塩の如き強力な酸化剤との組み合わせにおいても、特定の燃焼調整剤の存在により、圧力指数 n の低い即ち燃焼制御の容易なガス発生剤を得る事ができ、ガス発生器の設計が容易となる。

(4) テトラゾール類とアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムの硝酸塩、亜硝酸塩の如き低燃焼性の酸化剤との組み合わせにおいても、特定の燃焼調整剤の存在により、その燃焼性を向上させ且つ安定させて、火薬組成物を完全に燃焼させる事ができるので、ガス発生器の設計が容易となる。又、これらの酸化剤の有する燃焼温度の低下により低 NO_x の発生ガスを得る事ができる。

(5) テトラゾール類とアルカリ金属又はアルカリ土類金属の硝酸塩、亜硝酸塩の組合せにおいても、本発明のバインダの使用により、その燃焼スラグ生成が促進され、容易に濾過可能なスラグを生成させる事が可能となり、この結果ガス発生器の設計においてフィルタ部の設計が容易となるのみならず、エアバッグ装置においてもクリーンなガスを得る事ができる。

(6) 燃料成分としてのテトラゾール類、酸化剤としての硝酸ストロンチウム、バインダとしてのヒドロタルサイト類の組合せの場合には、前述の燃焼調整剤の不存在下で燃焼も良好で且つスラグ捕集性の良好なガス発生剤を得る事ができる。

(7) 本発明の火薬組成物は、ガス発生剤としても使用でき且つエンハンサ剤としても使用できるので、従来夫々別工程で生産されていたそれぞれの用途の2種類の火薬組成物を1種類の火薬組成物として製造すればよいため、生産工程の危険性が減少し、危険作業を伴うかかる火工品生産現場では大きな利点である。更に、ガス発生剤の生産上も、圧倒的に量の多いガス発生剤と同一の組成物が、エンハンサ剤として使用できるので、少量生産のエンハンサ剤の生産が不要となり、コスト低減にも寄与する。

(8) 更に、本発明の火薬組成物を成形後、所定の熱処理を施す事により、長期にわたって安定した性能を維持する事ができる。

産業上の利用可能性

以上のように本発明の火薬組成物は、エアバッグ用のガス発生剤として、又、エンハンサ剤として使用可能であり、特に、製造工程の安全なエアバッグ用火薬組成物として有用である。

請 求 の 範 囲

1. 燃料成分と酸化剤とこれらを結合するバインダとを含有するエアバッグ用火薬組成物であって、前記バインダが、次の一般式(1)で表されるヒドロタルサイト類であるエアバッグ用火薬組成物。



ここで、

M^{2+} : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等の2価金属。

M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , In^{3+} 等の3価金属。

A^{n-} : OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, CH_3COO^- , 蓚酸イオン, サリチル酸イオン等のn価のアニオン。

xは、 $0 < x \leq 0.33$

2. 前記ヒドロタルサイト類が、化学式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表されるヒドロタルサイト、又は、化学式 $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表されるピロウライトである請求の範囲第1項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

3. 前記ヒドロタルサイト類の添加量が2～30重量%である請求の範囲第2項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

4. 前記ヒドロタルサイト類の添加量が3～10重量%である請求の範囲第3項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

5. 前記ヒドロタルサイト類の個数基準50%平均粒径が $30\mu m$ 以下である請求の範囲第2項乃至第4項のいずれか一項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

6. 前記燃料成分が、窒素を構成原子とする含有する含窒素有機化合物である請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか一項に記載のエアバッグ

用火薬組成物。

7. 前記含窒素有機化合物が、次の①～③のテトラゾール類から選択された1種以上である請求の範囲第6項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

①：水素原子を含むテトラゾール類。

②：①以外のアミノテトラゾール類。

③：上記①又は②のテトラゾール類のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩若しくはアンモニウム塩。

8. 前記テトラゾール類の個数基準50%平均粒径が5～80 μ mである請求の範囲第7項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

9. 前記酸化剤が、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムの硝酸塩又は亜硝酸塩の1種以上である請求の範囲第7項又は第8項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

10. 前記酸化剤が、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムの硝酸塩又は亜硝酸塩の1種以上とオキシハロゲン酸塩との混合物である請求の範囲第7項又は第8項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

11. 前記酸化剤の個数基準50%平均粒径が5～80 μ mである請求の範囲第9項又は第10項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

12. 前記火薬組成物が、次の④、⑤の群から選択された一種以上の燃焼調整剤を含有する請求の範囲第9項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

④：ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、タングステン、マンガン、ニッケル、鉄又はこれらの酸化物若しくは硫化物。

⑤：炭素、硫黄、リン。

13. 前記燃焼調整剤の含有量が10重量%以下である請求の範囲第12項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

14. 前記燃焼調整剤の含有量が、2～8重量%である請求の範囲第13項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

15. 前記燃焼調整剤の個数基準50%平均粒径が10μm以下である請求の範囲第12項乃至第14項のいずれかに記載のエアバッグ用火薬組成物。

16. 次の(a), (b), (c)を含有するエアバッグ用火薬組成物。

(a) 次の①～③のテトラゾール類から選択された1種以上の燃料成分

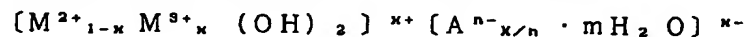
①: 水素原子を含むテトラゾール類。

②: ①以外のアミノテトラゾール類。

③: 上記①又は②のテトラゾール類のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩若しくはアンモニウム塩。

(b) 硝酸ストロンチウム。

(c) 次の一般式で表されるヒドロタルサイト類。



ここで、

M^{2+} : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等の2価金属。

M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , In^{3+} 等の3価金属。

A^{n-} : OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, CH_3COO^- , 蔞酸イオン, サリチル酸イオン等のn価のアニオン。

xは、 $0 < x \leq 0.33$

17. 前記テトラゾール類の個数基準50%平均粒径が5～80μm, 前記硝酸ストロンチウムの個数基準50%平均粒径が5～80μm, 前

記バインダの個数平均50%平均粒径が30 μ m以下である請求の範囲第16項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

18. 前記火薬組成物に成形性改良剤として水溶性高分子を添加してなる請求の範囲第1項乃至第17項のいずれか一項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

19. 前記水溶性高分子が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリマレイン酸共重合体、ポリエチレンイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウムの群から選択された1種以上である請求の範囲第18項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

20. 前記水溶性高分子が、ポリビニルアルコールであり、その含有量が0.01~0.5重量%である請求の範囲第19項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

21. 前記火薬組成物に滑剤を添加後、成形してなる請求の範囲第1項乃至第20項のいずれか一項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

22. 前記滑剤が、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、二硫化モリブデン、グラファイト、微粒化シリカ、窒化硼素の群から選択された1種以上である請求の範囲第21項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

23. 前記火薬組成物が、錠剤又はディスク状に成形されてなるエアバッグ用ガス発生剤である請求の範囲第1項乃至第22項のいずれか一項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

24. 前記火薬組成物がエアバッグ用エンハンサ剤である請求の範囲第1項乃至第22項のいずれか一項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

25. 前記火薬組成物が直径1.0mm以下の顆粒状に成形されている請求の範囲第24項に記載のエアバッグ用火薬組成物。

26. 次の(a)～(c)の各群から選択された1種以上の成分を混合し、これを所望形状に成形した後に、100～120℃で2～24時間、熱処理するエアバッグ用火薬組成物の製造方法。

(a) 次の①～③のテトラゾール類の群から選択された1種以上の燃料成分。

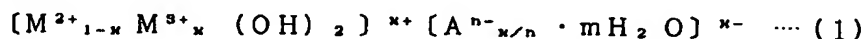
①: 水素原子を含むテトラゾール類。

②: ①以外のアミノテトラゾール類。

③: 上記①又は②のテトラゾール類のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩若しくはアンモニウム塩。

(b) 酸化剤。

(c) 次の一般式(1)で表されるヒドロタルサイト類からなるバインダ。



ここで、

M^{2+} : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等の2価金属。

M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , In^{3+} 等の3価金属。

A^{n-} : OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, CH_3COO^- , 蔞酸イオン, サリチル酸イオン等のn価のアニオン。

xは、 $0 < x \leq 0.33$

27. 次の(a)～(d)の各群から選択された夫々の成分を混合し、これを所定形状に成形した後に、100～120℃で2～24時間、熱処理するエアバッグ用火薬組成物の製造方法。

(a) 次の①～③のテトラゾール類から選択された1種以上の燃料成分

。

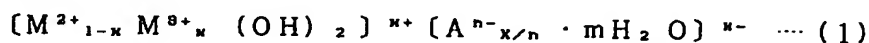
①：水素原子を含むテトラゾール類。

②：①以外のアミノテトラゾール類。

③：上記①又は②のテトラゾール類のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩若しくはアンモニウム塩。

(b) 酸化剤。

(c) 次の一般式(1)で表されるヒドロタルサイト類からなるバインダ。



ここで、

M^{2+} : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等の2価金属。

M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , In^{3+} 等の3価金属。

A^{n-} : OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, CH_3COO^- , 蓚酸イオン, サリチル酸イオン等のn価のアニオン。

xは、 $0 < x \leq 0.33$

(d) 次の④又は⑤から選択された1種以上の燃焼調整剤。

④：ジルコニウム，ハフニウム，モリブデン，タングステン，マンガン，ニッケル，鉄又はこれらの酸化物若しくは硫化物。

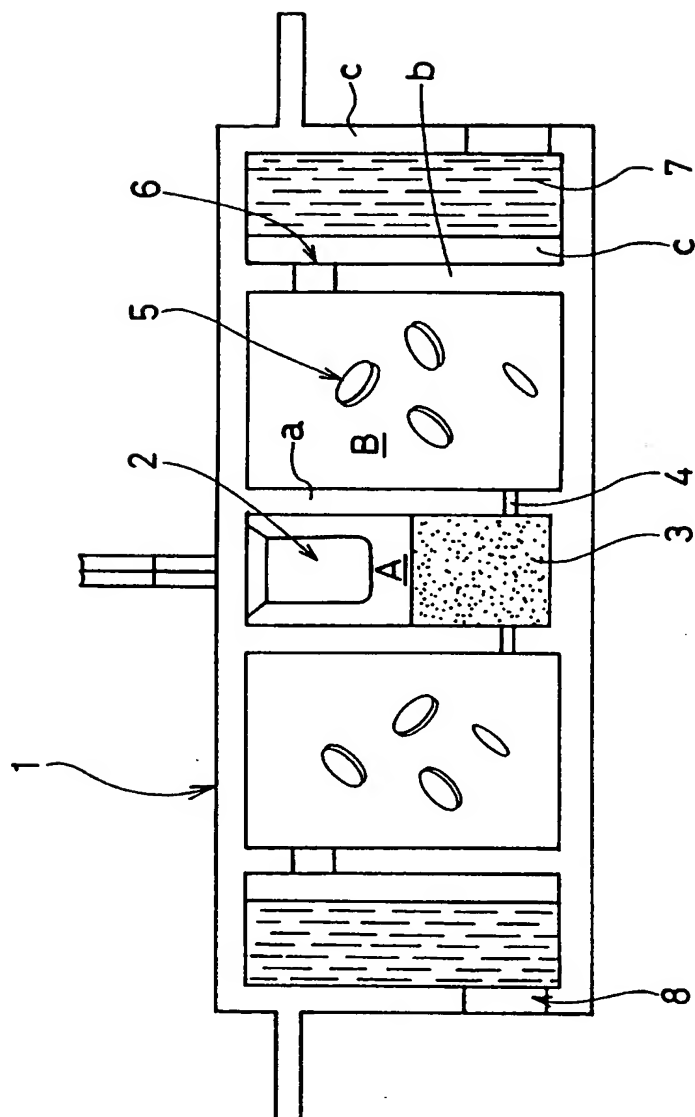
⑤：炭素，硫黄，リン。

28. 前記ヒドロタルサイト類が化学式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表されるヒドロタルサイト、又は、化学式 $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表されるピロウライトである請求の範囲第26項又は第27項に記載のエアバッグ用火薬組成物の製造方法。

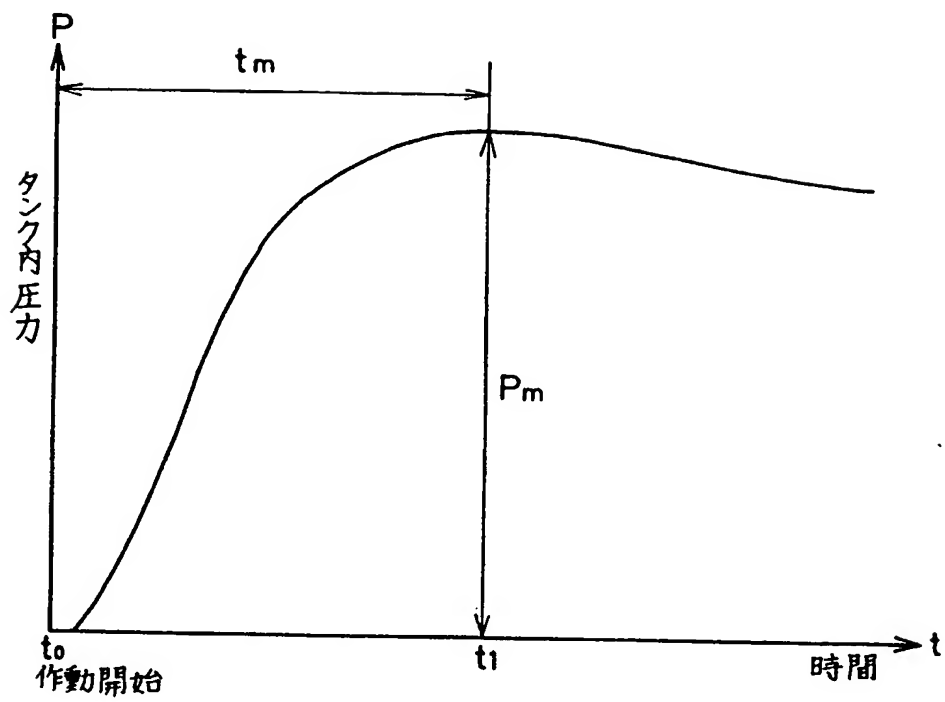
29. 前記テトラゾール類の個数基準50%平均粒径が5~80 μ m, 前記酸化剤の個数基準50%平均粒径が5~80 μ m, 前記バインダの個数基準50%平均粒径が30 μ m以下である請求の範囲第26項に記載のエアバッグ用火薬組成物の製造方法。

30. 前記テトラゾール類の個数基準50%平均粒径が5~80 μ m, 前記酸化剤の個数基準50%平均粒径が5~80 μ m, 前記燃焼調整剤の個数基準50%平均粒径が10 μ m以下, 前記バインダの50%平均粒径が30 μ m以下である請求の範囲第27項に記載のエアバッグ用火薬組成物の製造方法。

第 1 図



第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C06D5/00, C06C9/00, C06B21/00, 23/00, 29/00, 31/00, 43/00, 45/00, B60R21/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C06D5/00, C06C9/00, C06B21/00, 23/00, 29/00, 31/00, 43/00, 45/00, B60R21/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 5-879, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), January 8, 1993 (08. 01. 93), Claim; paragraphs (0008), (0014), (0019); examples 1 to 4 (Family: none)	1-5, 21-25 6-20, 26-30
Y	JP, 2-225389, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), September 7, 1990 (07. 09. 90), Claim; page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 1; examples 1 to 3 (Family: none)	6-20, 26-30
Y	JP, 2-225159, A (Automotive Systems Laboratory, Inc.), September 7, 1990 (07. 09. 90), Claim; examples 1 to 6 & EP, 372733, A2 & KR, 9210222, B1 & US, 4909549, A	6-20, 26-30
Y	JP, 5-117070, A (Automotive Systems Laboratory, Inc.), May 14, 1993 (14. 05. 93),	6-20, 26-30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 12, 1996 (12. 11. 96)

Date of mailing of the international search report

November 19, 1996 (19. 11. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT


International application No.

PCT/JP96/02102

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claim & EP, 509763, A1 & US, 5139588, A	
Y	JP, 6-227884, A (Nippon Koki Co., Ltd. and another), August 16, 1994 (16. 08. 94), Claim; paragraphs (0019) to (0021); examples 1, 2 & CN, 1083463, A	10-15, 18-20, 27-30
P,Y	JP, 7-223890, A (Nippon Koki Co., Ltd. and another), August 22, 1995 (22. 08. 95), Claim; paragraphs (0011) to (0018); examples 1 to 3 & WO, 95/21805, A1 & EP, 694511, A1	6-20, 26-30

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/02102

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ¹ C 06 D 5/00, C 06 C 9/00, C 06 B 21/00, 23/00, 29/00, 31/00, 43/00, 45/00, B 60 R 21/26		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ¹ C 06 D 5/00, C 06 C 9/00, C 06 B 21/00, 23/00, 29/00, 31/00, 43/00, 45/00, B 60 R 21/26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 5-879, A (日本化薬株式会社), 8. 1月, 1993 (08. 01. 93), 特許請求の範囲, [0008], [0014], [0019], 実施例 1-4 (ファミリーなし)	1-5, 21-25 6-20, 26-30
Y	JP, 2-225389, A (ダイセル化学工業株式会社), 7. 9月, 1990 (07. 09. 90), 特許請求の範囲, 第2頁, 右上欄, 第19行-左下欄, 第1行, 実施例 1-3 (ファミリーなし)	6-20, 26-30
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12. 11. 96		国際調査報告の発送日 19. 11. 96
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 昌広 電話番号 03-3581-1101 内線 3444 

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 2-225159, A (オートマチック システムズ リミテッド, インコーポレーテッド), 7. 9月. 1990 (07. 09. 90), 特許請求の範囲, 例1-6 &EP, 372733, A2 &KR, 9210222, B1 &US, 4909549, A	6-20, 26-30
Y	JP, 5-117070, A (オートマチック システムズ リミテッド, インコーポレーテッド), 14. 5月. 1993 (14. 05. 93), 特許請求の範囲 &EP, 509763, A1 &US, 5139588, A	6-20, 26-30
Y	JP, 6-227884, A (日本工機株式会社 外1名), 16. 8月. 1994 (16. 08. 94), 特許請求の範囲, [0019] - [0021], 実施例1, 2 &CN, 1083463, A	10-15, 18-20 27-30
P, Y	JP, 7-223890, A (日本工機株式会社 外1名), 22. 8月. 1995 (22. 08. 95), 特許請求の範囲, [0011] - [0018], 実施例1-3 &WO, 95/21805, A1 &EP, 694511, A1	6-20, 26-30